

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-191431

(43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 09-361063

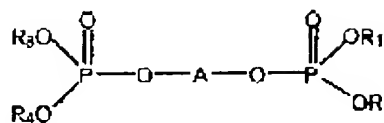
(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 26.12.1997

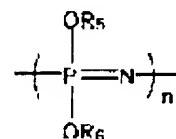
(72)Inventor : SAM FUI
FUJITA SHIGERU
SEGAWA TAKESHI**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a nonaqueous solvent flame-resistant and to improve the cycle characteristic of a battery by providing a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte with electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent, including a specific phosphate compound and a specific phosphagen compound as the nonaqueous solvent.

SOLUTION: A nonaqueous solvent to be used contains a phosphate compound expressed by formula I and a phosphagen compound expressed by formula II. In the formula, R1-R4 represent substituted or nonsubstituted cyclic aromatic groups, and A represents a nonsubstituted cyclic aromatic group or a heterocycle. In the formula, R5, R6 represent a straight chain or branched alkyl group, a cyclic saturated alkyl group or an alkylene group, and (n) is an integer of 1-100. Flame resistance is displayed because of containing the phosphate compound in the nonaqueous solvent, and the cycle characteristic of a battery is improved since containing the phosphagen compound is contained. In this nonaqueous electrolyte battery, a wound layer body with a positive electrode, and a negative electrode wound through a separator is charged in a battery can.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

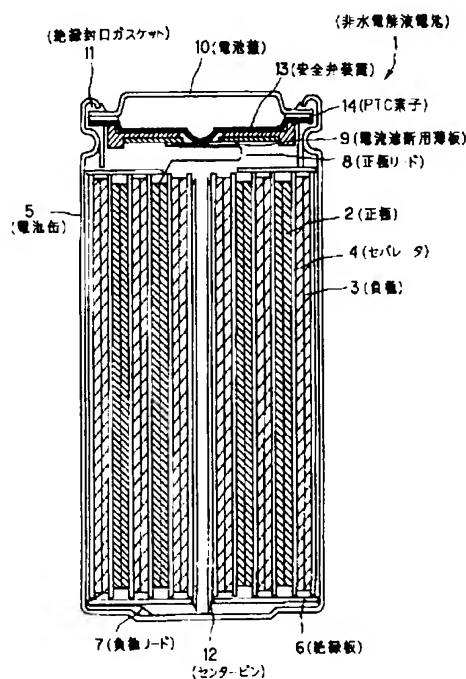
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

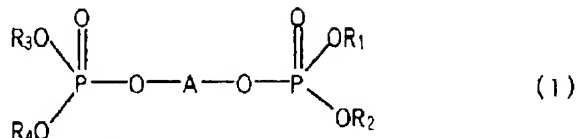
(43)公開日 平成11年(1999)7月13日

A



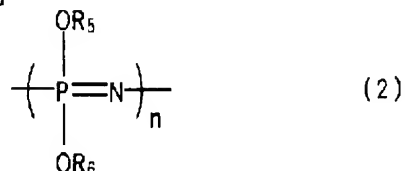
【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を有する正極と、
負極活物質を有する負極と、
非水溶媒中に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備え、



(式中、R₁乃至R₄は、置換又は非置換環状芳香族基を表し、Aは非置換環状芳香族基又は複素環を示す。)

【化2】



(式中、R₅、R₆は、直鎖又は分岐のアルキル基、環状飽和アルキル基、又はアルキレン基であり、nは1～100の整数である。)

【請求項2】 上記リン酸エステル化合物は、置換基R₁乃至R₄が、フェニル基、ベンジル基、オルト、メタ又はパラ位のトルオイル基又はキシリール基であり、置換基Aが、オルト、メタ又はパラ位の置換フェニル基又は置換ビフェニル基、非置換フェニル基、非置換ビフェニル基、又はビスフェノールAであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 上記ホスファゼン化合物は、置換基R₅及びR₆が、炭素数n＝1～10の群から選択される直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項4】 上記正極は、リチウムを含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項5】 上記正極は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項6】 上記負極は、リチウムをドーフ及び又は脱ドーフできる材料を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項7】 上記リチウムをドーフ及び又は脱ドーフできる材料が、炭素材料であることを特徴とする請求項6記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解液の溶媒に非水溶媒を用いた、非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型ビデオプレーヤー、携帯電話、携帯用コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そ

上記非水溶媒として、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物と、一般式(2)で表されるホスファゼン化合物とを含有することを特徴とする非水電解液電池。

【化1】

してこれらの電子機器のポータブル電源となる電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究がなされている。二次電池の中でもリチウムイオン電池は、従来の水溶液系電解液を用いた二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待が大きく、研究開発が活発に進められている。

【0003】 リチウム電池又はリチウムイオン電池に使用する非水電解液としては、炭酸プロピレンや炭酸ジエチル等の炭酸エステル系非水溶媒に、電解質としてLiPF₆を溶解させたものが、比較的導電率も高く、電位的にも安定である点から広く用いられている。これらの非水電解液を用いた電池のうち、リチウムイオン二次電池は、金属リチウムを用いた電池と比較して安全性が高いことが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、今後、電池の大幅なエネルギー密度の向上や大型化を考えた場合、一段と安全性を向上させる技術が重要となると考えられる。ここで用いている電解液は非水系、つまり有機溶媒系であり、可燃性である。従って、電池から電解液が漏れ出すことはほとんどありえないが、何らかの原因で漏液してしまった場合を考えると、難燃性であるほうがより好ましい。

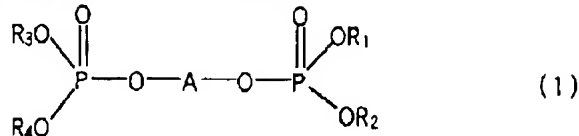
【0005】 そこで、電解液を難燃化するために、非水溶媒にリン酸エステル化合物を含有させることが提案されている。しかし、リン酸エステル化合物は電気化学的に比較的安定であるにも関わらず、正極又は負極に用いられている材料の酸化力や還元力が非常に強いために、リン酸エステル化合物と、正極又は負極に用いられている材料とが反応してしまう。この反応による反応生成物が電極表面に被膜となって成長し、この被膜により電池のインピーダンスが増加してしまう。その結果、特に大きな電流で放電したときに電圧降下が大きくなり、サイクル特性も悪くなるという問題が生じる。特に非水溶媒中のリン酸エステル化合物の含有量が30重量%以上の場合にサイクル特性の劣化が大きくなるという問題があった。

【0006】 本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、電解液に用いられる非水溶媒を難燃化するとともに、電池のサイクル特性を向上さ

せた非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0007】

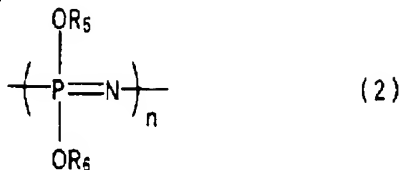
【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水溶媒中に電解質が溶解されてなる非水電解液



【0009】(式中、 R_1 乃至 R_4 は、置換又は非置換環状芳香族基を表し、 A は非置換環状芳香族基又は複素環を示す。)

【0010】

【化4】



【0011】(式中、 R_5 、 R_6 は、直鎖又は分岐のアルキル基、環状飽和アルキル基、又はアルキレン基であり、 n は1～100の整数である。)

上述したような本発明に係る非水電解液電池では、非水電解液の非水溶媒が、上記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物を含有しているので、非水溶媒が難燃化される。また、この非水電解液電池は上記一般式

(2)で表されるホスファゼン化合物を含有しているので、電池サイクル特性が向上する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0013】図1は、本発明の非水電解液電池の一構成例を示す縦断面図である。この非水電解液電池1は、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5内部に装填されてなる。

【0014】上記正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0015】正極活物質には、目的とする電池の種類に応じて金属酸化物、金属硫化物又は特定の高分子を用いることができる。

【0016】例えば、リチウム一次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MnO_2 、黒鉛、 FeS_2 等を使用することができる。また、リチウム二次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等の金属硫化物あるいは酸化物を使用することができる。また、 LiM_xO_y (式中 M は一種以上の遷移金属を表し、 x は電池の充放電状態

とを有し、上記非水溶媒として、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物と、一般式(2)で表されるホスファゼン化合物とを含有することの特徴とする。

【0008】

【化3】

によって異なり、通常0.05以上、1.10以下である。)を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属 M としては、 Co 、 Ni 、 Mn 等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (式中、 $0 < y < 1$ である。)、 LiMn_2O_4 等を挙げることができる。これらのリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極2には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。

【0017】また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

【0018】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。上記集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0019】リチウム一次電池又はリチウム二次電池を構成する場合、負極材料としては、リチウム、リチウム合金、又はリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を使用することが好ましい。リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料として、例えば、難黒鉛化炭素系材料やグラファイト系材料等の炭素材料を使用することができる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ヒッチコークス、ニートルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0020】上述した炭素材料のほか、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料として、ポリアセチレン、ポリビニール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。また、リチウム合金として、リチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0021】また、上記負極合剤の結着剤としては、通常リチウムイオン電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0022】非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0023】電解質としては、通常、電池電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等のリチウム塩を挙げることができる。その中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から望ましい。

【0024】このような電解質は、非水溶媒中に0.1mol/l～3.0mol/lの濃度で溶解されていることが好ましい。さらに好ましくは、0.5mol/l～2.0mol/lである。

【0025】また、非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の環状炭酸エステルや、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等の鎖

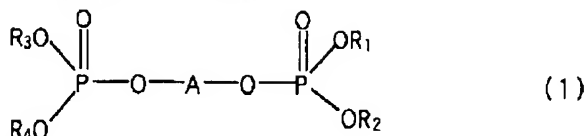
状炭酸エステル、フロヒオン酸メチルや酪酸メチル等のカルボン酸エステル、 γ -ブチラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフランやジメトキシエタン等のエーテル類等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。その中でも特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを用いることが好ましい。

【0026】また、非水溶媒は、リン酸エステル化合物を含有していることが好ましい。非水電解液にリン酸エステル化合物を含有させることで、非水溶媒を難燃化することができる。

【0027】このようなリン酸エステル化合物として、一般式(1)で表される化合物を用いることが電気化学的安定性の点から好ましい。

【0028】

【化5】



【0029】(式中、 R_1 乃至 R_4 は、フェニル基、ベンジル基、オルト、メタ又はパラ位のトルオイル基又はキシリール基であり、Aは、オルト、メタ、又はパラ位の置換フェニル基又は置換ビフェニル基、非置換フェニル基、非置換ビフェニル基、又はビスフェノールAである。)

リン酸エステル化合物としては、芳香族縮合リン酸エステルが好ましく、例えば、 R_1 乃至 R_4 が同じ置換基である対称型芳香族縮合リン酸エステル、 R_1 乃至 R_4 が異なる置換基である非対称型芳香族縮合リン酸エステル、又はハロゲン置換した芳香族縮合リン酸エステル等が挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0030】これらのリン酸エステル化合物は、1種又は2種以上を混合して用いることができる。また、これらのリン酸エステル化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

【0031】非水溶媒は、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物を、0.5重量%～20重量%の割合で含有することが好ましい。リン酸エステル化合物が少なすぎると、非水溶媒の難燃性を高める効果が十分ではない。また、リン酸エステル化合物が多すぎると、非水電解液電池1の電池特性が低下してしまう。従って、リン酸エステル化合物の含有量を0.5重量%～20重量%とすることで、非水電解液電池1の電池特性を低下させることなく、非水溶媒の難燃性を高めることができる。

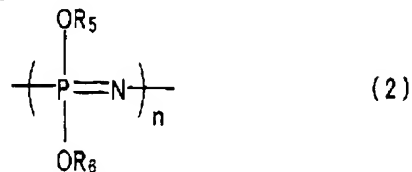
【0032】しかしながら、リン酸エステル化合物は電気化学的に比較的安定であるにも関わらず、正極2又は負極3に用いられている材料の酸化力や還元力が非常に

強いために、リン酸エステル化合物と、正極2又は負極3に用いられている材料とが反応してしまう。この反応による反応生成物が電極表面に被膜となって成長し、この被膜により電池のインピーダンスが増加し、電池のサイクル特性が悪化してしまうという問題があった。

【0033】そこで、この非水電解液電池1では、非水溶媒に一般式(2)で表されるホスファゼン化合物を含有させている。リン酸エステル化合物を含有する非水電解液に、一般式(1)で示されるホスファゼン化合物を含有させることで、電極表面に安定な被膜を生成し、被膜成長を抑えることができる。

【0034】

【化6】



【0035】(式中、 R_5 、 R_6 は、直鎖又は分岐のアルキル基、環状飽和アルキル基、又はアルキレン基であり、 n は1～100の整数である。)

上記ホスファゼン化合物は、あまり分子量が大きくなると電解液の粘度が増加し、導電率が下がるので、一般式(2)において、 R_5 と R_6 とは同一又は異なっているが、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、シクロヘキシルなどの炭素数 $n=1\sim10$ の群から選択されるアルキル基であることが好ましい。また上記置換基又は側鎖基中の水素をフッ素、ホウ素などハロゲン元素で置換することも可能である。

【0036】これらのホスファゼン化合物として具体的には、例えばポリビスフロヒロキシホスファゼン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。また、これらのホスファゼン化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

【0037】非水溶媒は、一般式(2)で表されるホスファゼン化合物を、0.5重量%～20重量%の割合で含有することが好ましい。ホスファゼン化合物が少なすぎると、電極表面の被膜成長を抑えて、非水電解液電池1のサイクル特性を向上させる効果が十分ではない。また、ホスファゼン化合物が多すぎると、非水電解液の粘度が増加し、導電率が低下してしまう。従って、ホスファゼン化合物の含有量を0.5重量%～20重量%とすることで、非水電解液の導電率を低下させることなく、非水電解液電池1のサイクル特性を向上させることができる。

【0038】このような非水電解液電池1は、次のようにして製造される。

【0039】正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0040】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0041】以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0042】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板6を挿入し、さらに巻層体を収納した。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。この電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0043】次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。

【0044】次に、アスファルトを塗布した絶縁封口カスケッド11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解液電池1が作製される。

【0045】なお、この非水電解液電池1においては、図1に示すように、負極リード7及び正極リード8に接続するセンターピン12が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置13及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子14が設けられている。

【0046】本発明の非水電解液電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0047】

【実施例】上述したような非水電解液電池を作製した。

【0048】〈実施例1〉まず、負極を以下のようにして作製した。

【0049】まず、出発原料に石油ピッチを用い、不活性ガス気流中1000℃で焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得た。この難黒鉛化炭素材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は3.76オングストロームであり、また、真比重は1.58 g/cm³であった。

【0050】次に、得られた難黒鉛化炭素材料を粉碎し、平均粒径10μmの炭素材料粉末とした。この炭素材料粉末を90重量部と、結着剤を10重量部とを混合して負極合剤を調製した。ここで、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用いた。

【0051】最後に、負極合剤をN-メチルー2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極を作製した。

【0052】次に、正極を次のように作製した。

【0053】まず、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5mol対1molの比率で混合し、空气中900℃で5時間焼成して正極活物質となるLiCoO₂を得た。

【0054】次に、得られたLiCoO₂を91重量部と、導電剤を6重量部と、結着剤を10重量部とを混合して正極合剤を調製した。ここで、導電剤には黒鉛を用い、結着剤にはビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を用いた。

【0055】最後に、正極合剤を、N-メチルー2-ピロリドンに分散させてスラリーとした。そして、このスラリーを正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の片面に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成形することにより正極を作製した。

【0056】以上のようにして得られる正極と、負極とを、厚さ25 μ mの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体を作製した。

【0057】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板を挿入し、さらに巻層体を収納した。そして負極の集電をとるために、ニッケル製の負極リードの一端を負極に圧着させ、他端を電池缶に溶接した。また、正極の集電をとるために、アルミニウム製の正極リードの一端を正極に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋と電気的に接続した。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するもの

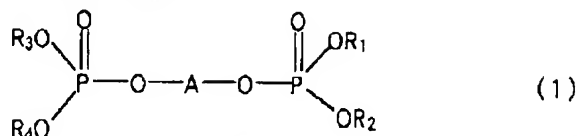
である。

【0058】そして、この電池缶の中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、炭酸フロヒレン（以下、PCと称する。）を40重量%と、炭酸ジメチル（以下、DMCと称する。）を40重量%と、リン酸エステル化合物を10重量部と、ホスファゼン化合物を10重量部とを混合することにより作製した。

【0059】ここで、上記リン酸エステル化合物には、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物1を用いた。

【0060】

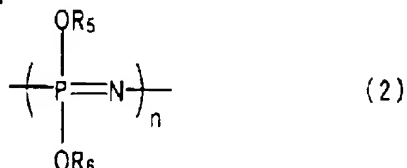
【化7】



【0061】また、上記ホスファゼン化合物には、一般式(2)において、R₅及びR₆が-CH₂CH₂CH₃、nが15~20の整数である、大塚化学社製のSPR100を用いた。

【0062】

【化8】



【0063】最後に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより電池蓋を固定して、直径が約18mm、高さが約65mmの円筒型の非水電解液電池を作製した。

【0064】〈実施例2〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物の量を15重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0065】〈実施例3〉ホスファゼン化合物の量を1重量%とし、リン酸エステル化合物の量を19重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物2を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0066】〈実施例4〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物の量を15重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物3を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0067】〈実施例5〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物5を用いたこと以外は、実施

例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0068】〈実施例6〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物6を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0069】〈実施例7〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物7を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0070】〈実施例8〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物8を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0071】〈実施例9〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物9を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0072】〈実施例10〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物10を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0073】〈実施例11〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物11を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0074】〈実施例12〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物12を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0075】〈実施例13〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表3に示されるような置換基である化合物13を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0076】〈実施例14〉リン酸エステル化合物とし

て、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表3に示されるような置換基である化合物14を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0077】〈実施例15〉ホスファゼン化合物の量を15重量%とし、リン酸エステル化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物1を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0078】〈実施例16〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物の量を15重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物3を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0079】〈実施例17〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物1を5重量%と、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物3を10重量%とを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0080】〈実施例18〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物1を10重量%と、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物4を5重量%とを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0081】〈実施例19〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物1を10重量%と、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物5を5重量%とを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0082】〈実施例20〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物3を5重量%と、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物5を10重量%とを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0083】〈比較例1〉ホスファゼン化合物の量を20重量%とし、リン酸エステル化合物を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0084】〈比較例2〉フロピレンカーボネートの量を50重量%とし、ジメチルカーボネートの量を50重量%とし、ホスファゼン化合物及びリン酸エステル化合物を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0085】ここで、上述した各実施例で用いられた、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物の置換基R₁乃至R₄及びAの具体的な例を表1～表3に示す。

【0086】

【表1】

	R_1, R_2	R_3, R_4	A
化合物 1			
化合物 2			
化合物 3			
化合物 4			
化合物 5			
化合物 6			

【0087】

【表2】

	R_1, R_2	R_3, R_4	A
化合物7			
化合物8			
化合物9			
化合物10			
化合物11			
化合物12			

【0088】

【表3】

	R_1, R_2	R_3, R_4	A
化合物13			
化合物14			

【0089】 以上のようにして作製された各非水電解液電池について、初期放電容量、100サイクル後の放電容量維持率及び温度依存性を評価した。

【0090】 初期放電容量は、23℃の条件下で、各非水電解液電池に対して1Aの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで3時間行い、次に1000mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行うことにより決定した。

【0091】 放電容量維持率は、上述した充放電条件と同じ条件で充放電を100サイクル行い、初期放電容量

に対する100サイクル目の放電容量の割合を求めた。

【0092】 温度依存性は、まず、温度を-20℃としたこと以外は同様の充放電条件で、1Aの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで3時間行い、次に1000mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、-20℃における初期放電容量を決定した。次に、23℃での初期放電容量に対する、-20℃での初期放電容量の割合を求めた。温度依存性の評価は、50%未満を△とし、50%以上を○とした。

【0093】各非水電解液電池の初期容量、放電容量維持率及び温度依存性の評価結果を表4に示す。

【0094】

【表4】

	初期容量 (mAh)	放電容量維持 率 (%)	温度依存性
実施例 1	1365	93.5	○
実施例 2	1368	93.8	○
実施例 3	1370	93.9	○
実施例 4	1367	93.7	○
実施例 5	1365	93.5	○
実施例 6	1361	93.4	○
実施例 7	1370	94.3	○
実施例 8	1356	93.6	○
実施例 9	1364	93.7	○
実施例 10	1359	93.5	○
実施例 11	1304	92.6	○
実施例 12	1363	93.6	○
実施例 13	1358	93.4	○
実施例 14	1357	93.7	○
実施例 15	1365	93.7	○
実施例 16	1360	93.6	○
実施例 17	1372	94.0	○
実施例 18	1349	93.8	○
実施例 19	1365	93.7	○
実施例 20	1370	93.9	○
比較例 1	1238	90.1	△
比較例 2	1360	93.5	△

【0095】表2から明らかなように、電解液にリン酸エステル化合物と一般式(1)のホスファゼン化合物とを含有する実施例1～実施例20の非水電解液電池は、比較例1及び比較例2の非水電解液電池と比較して、1000mAという比較的大きい放電電流においても初期放電容量は大きく、100サイクル後の放電容量維持率も高いという結果が得られた。また、温度依存性にも優れていることがわかった。

【0096】

【発明の効果】本発明の非水電解液電池は、非水電解液の非水溶媒がリン酸エステル化合物を含有しているの

で、非水溶媒が難燃化され、安全性に優れた非水電解液電池を実現することができる。また、本発明の非水電解液電池は、非水電解液の非水溶媒がホスファゼン化合物を含有しているので、サイクル特性に優れた非水電解液電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液電池の一構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 非水電解液電池、 2 正極、 3 負極、 4 セパレータ、 5 電池缶、 10 電池蓋

【図 1】

